

ROOM-TEMPERATURE-CURABLE COMPOSITION**Publication number:** JP11049969**Publication date:** 1999-02-23**Inventor:** DOI TAKAO; WATABE TAKASHI; ONOGUCHI TATSUO**Applicant:** ASAHI GLASS CO LTD**Classification:****- International:** **C08L101/10; C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/10****- European:****Application number:** JP19970206772 19970731**Priority number(s):** JP19970206772 19970731**Report a data error here****Abstract of JP11049969**

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the curing characteristics and surface weatherability of a room-temp.-curable compsn. contg. a polymer having hydrolyzable silicon groups without deriment to the softness and workability of a polymer contained therein by using an air-curable compd. and/or a photocurable compd. as an essential ingredient. **SOLUTION:** This compsn. contains, as an essential ingredient, a polymer having hydrolyzable silicon groups represented by the formula wherein a is 3. In the formula, R<1> is a 1-20C monovalent org. group; X is a hydroxyl or hydrolyzable group; and a is 1, 2, or 3 provided that when two or more R<1> 's are present, then they may be the same to or different from each other and that when two or more X's are present, then they may be the same to or different from each other. Pref., the main chain of the polymer is a polyoxyalkylene chain. The air-curable compd. is a compd. having an unsatd. group polymerizable by oxygen in air. The photocurable compd. is a compd. of which the molecular structure changes by light in a short time.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-49969

(43) 公開日 平成11年(1999) 2月23日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 L 101/10

識別記号

F I

C 0 8 L 101/10

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-206772

(22) 出願日 平成9年(1997) 7月31日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 土居 孝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 渡部 崇

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 小野口 竜夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治 (外1名)

(54) 【発明の名称】 室温硬化性組成物

(57) 【要約】

【課題】 硬化性および表面耐候性に優れる室温硬化性組成物の提供。

【解決手段】 3つの加水分解性基がケイ素に結合した加水分解性ケイ素基を必須成分として有する重合体

(A)、および空気硬化性化合物(B)および/または光硬化性化合物(C)からなる室温硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】下記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基を有する重合体 (A)、空気硬化性化合物 (B) および/または光硬化性化合物 (C) を必須成分とする室温硬化性組成物。



(式 (1) 中、 $\text{R}^{1'}$ は炭素数 1~20 の置換もしくは非置換の 1 価の有機基であり、X は水酸基または加水分解性基であり、a は 1、2 または 3 である。ただし、 $\text{R}^{1'}$ が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、X が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)

【請求項 2】式 (1) 中の a が 1 または 2 である加水分解性ケイ素基および式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基を併有する重合体を含有する、請求項 1 記載の室温硬化性組成物。

【請求項 3】式 (1) 中の a が 1 または 2 である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基を有する重合体の両方を含有する、請求項 1 記載の室温硬化性組成物。

【請求項 4】式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、加水分解性ケイ素基として式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基のみを有する重合体である、請求項 1 記載の室温硬化性組成物。

【請求項 5】重合体 (A) の主鎖が、複合金属シアン化物錯体を触媒として開始剤にアルキレンオキシドを重合させて得られるポリオキシアルキレン鎖である、請求項 1、2、3 または 4 記載の室温硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は湿分存在下で硬化する室温硬化性組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】末端に加水分解性ケイ素基を有する各種の重合体を硬化させてシーラント、接着剤等に使用する方法はよく知られており、工業的に有用な方法である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレン鎖である重合体は、室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持し、シーラント、接着剤等に利用する場合好ましい特性を備えている。

【0003】そのような湿分硬化性の重合体としては、特開平 3-72527 および特開平 3-47825 等に記載されている末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体が挙げられる。このような末端に加水分解性ケイ素基を有する重合体は、伸びや柔軟性を保持するためにケイ素原子 1 つ当たり 2 つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を通常有する。

【0004】しかしこのようなケイ素原子 1 つ当たり 2 つの加水分解性基が結合してなる加水分解性ケイ素基を

有する重合体は硬化性に劣り、架橋密度が充分でないために硬化初期にはべたつき（表面タック）があり、また耐候劣化により長期的には表面にクラックが入りやすい、という問題があった。この問題を解決するために光硬化性化合物や空気硬化性化合物を添加する方法が特開平 3-160053 等で試みられたが、いずれも硬化性や表面耐候性の改良には充分でなかった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで、加水分解性ケイ素基を有する重合体に対して、その柔軟性や作業性を大きく悪化させることなく良好な硬化特性と表面耐候性が改良できる組成について検討した結果、本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体を含有する室温硬化性組成物であって、式 (1) 中の a が 3 である加水分解性ケイ素基を有する重合体 (A)、空気硬化性化合物 (B) および/または光硬化性化合物 (C) を必須成分とする室温硬化性組成物である。



(式 (1) 中、 $\text{R}^{1'}$ は炭素数 1~20 の置換もしくは非置換の 1 価の有機基であり、X は水酸基または加水分解性基であり、a は 1、2 または 3 である。ただし、 $\text{R}^{1'}$ が複数個存在するときは同じでも異なってもよく、X が複数個存在するときは同じでも異なってもよい。)

【0007】本発明で使用する重合体は、分子鎖末端または側鎖に上記式 (1) で表される加水分解性ケイ素基を有する。重合体の主鎖としては、ポリオキシアルキレン鎖、ポリエステル鎖、ポリカーボネート鎖、ポリオレフィン鎖などが挙げられる。主鎖は本質的にポリオキシアルキレン鎖であることが好ましい。

【0008】このような重合体は、たとえば特開平 3-47825、特開平 3-72527、特開平 3-79627、特公昭 46-30711、特公昭 45-36319、特公昭 46-17553 等に提案されている。

【0009】以下、主鎖がポリオキシアルキレン鎖である重合体について説明する。このような重合体は、下記に述べるように官能基を有するポリオキシアルキレン化合物を原料とし、末端に適宜有機基を介して加水分解性ケイ素基を導入して製造されることが好ましい。

【0010】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、触媒の存在下 1 つ以上の水酸基を有するヒドロキシ化合物などの開始剤にモノエポキシドなどを反応させて製造する水酸基末端のものが好ましい。

【0011】モノエポキシドとしてはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド、ヘキシレンオキシド等が挙げられる。テトラヒドロフラン等も使用できる。触媒としては、カリウム系化合物やセシウム系化合物等のアルカリ金属触媒、複合金属シアン化物錯

体触媒、金属ポリフィリン触媒などが挙げられる。

【0012】原料ポリオキシアルキレン化合物として高分子量のポリオキシアルキレン化合物を使用する場合には、アルカリ触媒等にて製造した比較的低分子量のポリオキシアルキレン化合物に塩化メチレン等の多ハロゲン化合物を反応させることにより多量化して得られるポリオキシアルキレン化合物を使用できる。

【0013】複合金属シアン化物錯体触媒を用いて製造したポリオキシアルキレン化合物は、アルカリ触媒を用いた場合に比べ分子量分布が狭く、良好な硬化性が得られるため、このポリオキシアルキレン化合物を用いることが好ましい。

【0014】複合金属シアン化物錯体としては亜鉛ヘキサシアノコバルテートを主成分とする錯体が好ましく、そのエーテルおよび／またはアルコール錯体が特に好ましい。その組成は本質的に特公昭46-27250に記載されているものが使用できる。エーテルとしてはエチレングリコールジメチルエーテル（グリム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグリム）等が好ましく、錯体の製造時の取り扱い点からグリムが特に好ましい。アルコールとしては特開平4-145123に記載されているトブタノールが好ましい。

【0015】原料ポリオキシアルキレン化合物の官能基数は2以上が好ましく、硬化物特性として柔軟性を強調したい場合には2または3が特に好ましく、接着性や硬化性を強調したい場合には3～8が特に好ましい。

【0016】原料ポリオキシアルキレン化合物としては、具体的にはポリオキシエチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレン、ポリオキシヘキシレン、ポリオキシテトラメチレンおよびこれらの共重合物が挙げられる。

【0017】特に好ましい原料ポリオキシアルキレン化合物はポリオキシプロピレングリオールとポリオキシプロピレントリオールである。また、下記（イ）や（ニ）の方法に用いる場合、アリル末端ポリオキシプロピレンモノオールなどのオレフィン末端のポリオキシアルキレン化合物も使用できる。

【0018】式（1）で表される加水分解性ケイ素基について説明する。式（1）中 R^1 は炭素数1～20の置換もしくは非置換の1価の有機基であり、好ましくは炭素数8以下のアルキル基、フェニル基またはフルオロアルキル基である。特に好ましくは、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、フェニル基等である。 R^1 が複数個存在するときはそれらは同じでも異なってもよい。

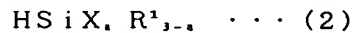
【0019】Xにおける加水分解性基としては、たとえばハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、ヒドリド基などがある。

【0020】これらのうち炭素原子を有する加水分解性

基の炭素数は6以下が好ましく、4以下が特に好ましい。好ましいXは炭素数4以下の低級アルコキシ基、特にメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基またはブロベニルオキシ基が例示できる。またXが複数個存在するときはそれらは同じでも異なってもよい。

【0021】aは1、2または3である。重合体中の加水分解性ケイ素基の数は1～8が好ましく、2～6が特に好ましい。加水分解性ケイ素基の原料ポリオキシアルキレン化合物への導入の方法は特に限定されないが、たとえば以下の（イ）～（ニ）の方法で導入できる。

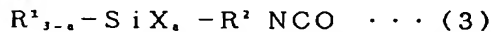
【0022】（イ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入したものと、式（2）で表されるヒドロシリル化合物を反応させる方法。



（式（2）中、 R^1 、X、aは前記に同じ。）

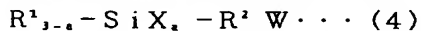
【0023】ここでオレフィン基を導入する方法としては、不飽和基および官能基を有する化合物をポリオキシアルキレン化合物の末端水酸基に反応させて、エーテル結合、エステル結合、ウレタン結合またはカーボネート結合などにより結合させる方法、またはアルキレンオキシドを重合する際に、アリルグリシジルエーテルなどのオレフィン基含有エポキシ化合物を添加して共重合させることにより原料ポリオキシアルキレン化合物の側鎖にオレフィン基を導入する方法などが挙げられる。

【0024】（ロ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端に式（3）で表される化合物を反応させる方法。



（式（3）中、 R^1 、X、aは前記に同じ。 R^2 は炭素数1～17の2価炭化水素基。）

【0025】（ハ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にトリレンジイソシアネートなどのポリイソシアネート化合物を反応させてイソシアネート基末端とした後、該イソシアネート基に式（4）で表されるケイ素化合物のW基を反応させる方法。



（式（4）中、 R^1 、 R^2 、X、aは前記に同じ。Wは水酸基、カルボキシ基、メルカプト基およびアミノ基（1級または2級）から選ばれる活性水素含有基。）

【0026】（ニ）水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の末端にオレフィン基を導入し、そのオレフィン基と、Wがメルカプト基である式（4）で表されるケイ素化合物のメルカプト基を反応させる方法。

【0027】本発明の組成物は、「式（1）中のaが3である加水分解性ケイ素基」（以下、「加水分解性ケイ素基（D）」という）を有する重合体を含有することを要する。本発明の組成物において、式（1）で表される加水分解性ケイ素基中における加水分解性ケイ素基

（D）の数は、用途、必要とする特性などに応じて変え

うる。

【0028】式(1)で表される加水分解性ケイ素基を有する重合体が、該加水分解性ケイ素基として加水分解性ケイ素基(D)のみを有する重合体である場合、すなわち、組成物中における式(1)で表される加水分解性ケイ素基のほぼ100%、すなわち80~100%が加水分解性ケイ素基(D)である場合、硬化速度が大きくなり、深部硬化性が特に優れた室温硬化性組成物が得られる。この場合、特に式(1)で表される加水分解性ケイ素基の90~100%、さらには95~100%が加水分解性ケイ素基(D)であることが好ましい。

【0029】また、式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(D)が混在している場合には、良好な伸び特性と速硬化性を両立しうる室温硬化性組成物が得られる。

【0030】この場合、式(1)で表される全加水分解性ケイ素基中の加水分解性ケイ素基(D)の割合が5~80%であることが好ましい。この割合を任意に変えることにより要求に応じた特性を自由に制御できる。すなわち加水分解性ケイ素基(D)の割合が5~50%のときは、硬化性を向上させると同時にシーラントなどで必要とされる良好な伸び特性や柔軟性を提供でき、また加水分解性ケイ素基(D)の割合が50~80%のときは、弾性接着剤などに必要とされる伸び特性を十分に確保しながら飛躍的に硬化性を改善できる。

【0031】また、式(1)で表される加水分解性ケイ素基中において加水分解性ケイ素基(D)以外の加水分解性ケイ素基は式(1)中のaが2の加水分解性ケイ素基であることが特に好ましい。

【0032】式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基と加水分解性ケイ素基(D)が混在した組成物を得るためには、たとえば、下記の方法(ホ)、(ヘ)がある。(ホ)、(ヘ)を併用してもよい。

【0033】(ホ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基(D)を併有する重合体を使用する。

(ヘ)式(1)中のaが1または2である加水分解性ケイ素基を有する重合体および式(1)中のaが3である加水分解性ケイ素基(D)を有する重合体の混合物を使用する。

【0034】本発明における重合体の分子量は、その使用される用途に応じて適当な値を選択できる。すなわち柔軟性が重視されるシーラントなどの用途には原料である水酸基を有するポリオキシアルキレン化合物の水酸基価から換算した分子量(以下、水酸基価換算分子量)で4000~50000の重合体が適する。6000~50000であることがより好ましく、8000~25000であることが特に好ましい。また強度が要求される接着剤などの用途には水酸基価換算分子量1000~30000の重合体が適する。1000より低い場合は硬

化物が脆いものとなり30000を超える場合は高粘度のため作業性が著しく悪くなる。3000~20000であることがより好ましく、6000~20000であることが特に好ましい。

【0035】本発明において重合体(A)とともに空気硬化性化合物(B)および/または光硬化性化合物

(C)を使用する。空気硬化性化合物(B)の使用は初期タックの改良に効果があり、光硬化性化合物(C)の使用は耐汚染性やクラック抑制の改良に効果がある。空気硬化性化合物(B)および光硬化性化合物(C)は併用することが特に好ましい。

【0036】本発明に使用される空気硬化性化合物

(B)としては、空気中の酸素により重合を起こす不飽和基を分子内に有する化合物が好ましい。具体的には、乾性油、乾性油の変性物、液状ジエン系重合体または液状ジエン系重合体の変性油が好ましい。

【0037】乾性油としては、桐油、アマニ油、エノ油、大豆油、ひまわり油、麻実油などが挙げられる。乾性油の変性物としては、乾性油を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油と官能性ポリオキシアルキレンとの反応生成物、乾性油とイソシアネート化合物との反応生成物(ウレタン化油)、乾性油により変性されたアクリル系重合体、乾性油により変性されたエポキシ樹脂、乾性油により変性されたシリコン樹脂が挙げられる。

【0038】液状ジエン系重合体およびその変性物としては、ブタジエン、クロロブレン、イソブレン、1,3-ペンタジエンなどの炭素数4~8のジエン系化合物を単独重合または共重合させて得られる液状重合体、ジエン系化合物と共重合性を有するアクリロニトリル、スチレン等のモノマーをジエン系化合物が主体となるように共重合させて得られるNBR、SBR等の重合体、それらの各種変性物(マレイン化変性物、ボイル油変性物など)が挙げられる。

【0039】これらのうちでは乾性油、液状ジエン系重合体および液状ジエン系重合体の変性物が好ましい。乾性油が特に好ましい。空気硬化性化合物(B)は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0040】また、空気硬化性化合物(B)とともに酸化硬化反応を促進する触媒や金属ドライヤを併用すると効果が高められる場合がある。これらの触媒や金属ドライヤとしては、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸鉛、ナフテン酸ジルコニウム、2-エチルヘキサン酸コバルト、2-エチルヘキサン酸ジルコニウム等の金属塩や、アミン化合物などが挙げられる。

【0041】空気硬化性化合物(B)を使用する場合の使用量は重合体(A)の100重量部に対して0.01~20重量部が好ましい。使用量が0.01重量部に満たないと空気硬化性化合物(B)の使用目的である初期タックの改善効果が不充分であり、20重量部を超える

と硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は 1～10 重量部である。

【0042】本発明に使用される光硬化性化合物（C）とは光の作用によってかなり短時間に分子構造が化学変化をおこし硬化などの物性的変化を生ずるものである。この種の化合物としてはモノマー、オリゴマー、樹脂またはそれらを含む組成物等多くのものが知られており、市販されている任意のものを使用しうる。不飽和アクリル系化合物、ポリケイ皮酸ビニル類またはアジド化樹脂等が代表的なものであり、不飽和アクリル系化合物が特に好ましい。

【0043】不飽和アクリル系化合物としては、アクリロイル基もしくはメタクリロイル基を 1～数個有するモノマー、オリゴマー、またはそれらの混合物が好ましく、特にアクリロイル基を有する化合物が好ましい。より具体的には多価アルコールのジ（メタ）アクリレート等のモノマーや該モノマーを重合して得られる分子量 10000 以下のオリゴエステルが好ましい（（メタ）アクリレートとはアクリレートとメタクリレートを示す。以下同じ）。多価アルコールのジ（メタ）アクリレートの具体例としては、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、などが挙げられる。

【0044】光硬化性化合物（C）を使用する場合の使用量は重合体（A）の 100 重量部に対して 0.01～20 重量部が好ましい。使用量が 0.01 重量部に満たないと光硬化性化合物（C）の使用目的である耐汚染性の改善が不十分であり、20 重量部を超えると硬化物の伸びなどが損なわれる。好ましい使用量は 1～10 重量部である。

【0045】本発明の組成物にはさらに必要に応じて、硬化触媒、可塑剤、充填剤、接着性付与剤、その他の添加剤などを加えて使用してもよい。

【0046】硬化触媒としては、加水分解性ケイ素基の加水分解および縮合反応の触媒として公知の化合物が使用できる。すなわち、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、2-エチルヘキサン酸錫〔ビス（2-エチルヘキサン酸）錫〕およびジブチル錫ジラウレート等のようなカルボン酸の金属塩、ジブチルアミン-2-エチルヘキソエート等のようなアミン塩、ならびに他の酸性触媒および塩基性触媒を使用できる。硬化触媒の使用量としては、重合体（A）100 重量部に対し、0.001～10 重量部、特に 0.01～5 重量部の範囲が好ましい。

【0047】可塑剤としては、公知の可塑剤が使用でき、具体的にはフタル酸ジオクチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチル等のフタル酸エステル類；アジピン

酸ジオクチル、コハク酸イソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチル等の脂肪族カルボン酸エステル；ペンタエリスリトールエステルなどのグリコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジル等のリン酸エステル類；エポキシ化大豆油、エポキシステアリン酸ベンジル等のエポキシ可塑剤；塩素化パラフィン等が 1 種単独でまたは 2 種以上の混合物で使用できる。

【0048】本発明の組成物は充填剤、補強剤、タレ止め剤、密着剤などを含有してもよい。充填剤の使用量は重合体（A）100 重量部に対して 0～1000 重量部、特に 50～250 重量部が好ましい。充填剤の具体例としては以下のものが挙げられる。これらの充填剤は単独で用いてもよく、2 種以上併用してもよい。

【0049】炭酸カルシウム、フュームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、木粉、パルプ、木綿チップ、マイカ、くるみ殻粉、もみ殻粉、グラファイト、アルミニウム微粉末、フリント粉末等の粉体状充填剤、石綿、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバー等の繊維状充填剤など。

【0050】接着性付与剤としては、アミノシラン、エポキシシラン等のシランカップリング剤や、フェノール樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。その他顔料として酸化鉄、酸化クロム、酸化チタン等の無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン等の有機顔料、タレ止め剤として有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ等、各種の老化防止剤、紫外線吸収剤等が使用できる。

【0051】本発明の室温硬化性組成物は、室温で湿分存在下で硬化し、特に弾性シーラント用、接着剤用、コーティング材用として使用できる。

【0052】

【実施例】以下に本発明を製造例（例 1～6）、実施例（例 7～9）、比較例（例 10～13）により具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されない。なお、部は重量部を示す。分子量は水酸基価換算分子量をいう。

【0053】〔例 1〕グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロピルトリメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い末端をトリメトキシシリル基に変換して、分子量 18000 の重合体 P1 を得た。

【0054】〔例 2〕水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量 3000 のポリオキシプロピレンジオー

ルを金属ナトリウムの存在下、クロロブロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレンジオールをナトリウムアルコキシドに変換した後、塩化アリルを反応させて末端にアリルオキシ基を有するポリオキシプロピレンを得た。ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基を有する分子量9000の重合体を得た。

【0055】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を上記と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P2を得た。

【0056】【例3】プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレンジオールを得た。得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてトリメトキシシランとメチルジメトキシシランの70対30重量比の混合物を白金触媒の存在下に反応させて末端にトリメトキシシリル基とメチルジメトキシシリルプロピル基の両方を有する分子量12000の重合体P3を得た。

【0057】【例4】グリセリンを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレントリオールを得た。これにイソシアネートプロピルメチルジメトキシシランを加え、ウレタン化反応を行い両末端をメチルジメトキシシリルプロピル基に変換して、分子量18000の重合体P4を得た。

【0058】【例5】水酸化カリウム触媒を用いて得られた平均分子量3000のポリオキシプロピレンジオールを金属ナトリウムの存在下、クロロブロモメタンと反応させて高分子量化を行った。得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量9000

の重合体を得た。

【0059】水酸化カリウム触媒を用いて開始剤としてグリセリンにプロピレンオキシドを反応して得られたポリオキシプロピレントリオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量6000の重合体を得た。この分子量9000の重合体と分子量6000の重合体を重量比にして60対40の割合で混合し、重合体混合物P5を得た。

【0060】【例6】プロピレングリコールを開始剤として亜鉛ヘキサシアノコバルテート触媒を用いてプロピレンオキシドの重合を行い、ポリオキシプロピレンジオールを得た。得られたポリオキシプロピレンジオールの末端水酸基を例2と同様の方法で末端アリルオキシ化した後、ヒドロシリル化合物としてメチルジメトキシシランのみを白金触媒の存在下に反応させて末端にメチルジメトキシシリル基を有する分子量12000の重合体P6を得た。

【0061】【例7～13】例1～6で得られた重合体(P1～P6)100部に対し、炭酸カルシウム150部、可塑剤としてフタル酸ジオクチル50部、チキソ性付与剤3部、空気硬化性化合物(B)として桐油3部および光硬化性化合物(C)としてトリメチロールプロパントリアクリレート5部、硬化触媒として2-エチルヘキサン酸錫3部およびラウリルアミン0.5部を添加して、3本ペイントロールを用いて混練した。ただし例13は重合体P6を用いた上記組成から空気硬化性化合物および光硬化性化合物を除いた組成とした。

【0062】この組成物の内部硬化性評価のため、組成物粘度が20℃で160万センチポアズに到達する時間を測定した。また混練した組成物を20℃、65%湿度下に7日、50℃、60%湿度下に7日養生して厚さ5mmのシートを得た。このものの250時間後、500時間後および750時間後の表面耐候性をサンシャインウェザオメータで調べた。評価は、サンシャインウェザオメータ試験後に表面クラックが認められないものを○、ヘアクラックが認められるものを△、明らかにクラックが認められるものを×とした。結果を表1、表2に示す。

【0063】

【表1】

	例 7	例 8	例 9
重合体	P 1	P 2	P 3
160 万cP到達時間 (時間)	2.1	3.4	2.5
表面耐候性 250 時間	○	○	○
表面耐候性 500 時間	○	○	○
表面耐候性 750 時間	○	○~△	○

【0064】

* * 【表2】

	例 10	例 11	例 12	例 13
重合体	P 4	P 5	P 6	P 6
160 万cP到達時間 (時間)	3.8	5.1	4.2	5.5
表面耐候性 250 時間	△	△	△	△
表面耐候性 500 時間	○~△	△~×	△	×
表面耐候性 750 時間	△~×	×	△~×	×

【0065】

【発明の効果】 以上示したように、本発明の室温硬化性

組成物はきわめて硬化性および表面耐候性に優れるという特長を有する。

【公報種別】 特許法第 17 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】 第 3 部門第 3 区分
【発行日】 平成 17 年 4 月 14 日 (2005.4.14)

【公開番号】 特開平 11-49969
【公開日】 平成 11 年 2 月 23 日 (1999.2.23)
【出願番号】 特願平 9-206772
【国際特許分類第 7 版】
C 0 8 L 101/10
【F I】
C 0 8 L 101/10

【手続補正書】
【提出日】 平成 16 年 6 月 8 日 (2004.6.8)
【手続補正 1】
【補正対象書類名】 明細書
【補正対象項目名】 0 0 6 2
【補正方法】 変更
【補正の内容】
【0 0 6 2】

この組成物の内部硬化性評価のため、組成物粘度が 20℃で 160 万センチポアズに到達する時間を測定した。

また混練した組成物を 20℃、65%湿度下に 7 日、50℃、60%湿度下に 7 日養生して厚さ 5 mm のシートを得た。このものの 250 時間後、500 時間後および 750 時間後の表面耐候性をサンシャインウェザオメータで調べた。評価は、サンシャインウェザオメータ試験後に表面クラックが認められないものを○、クラックが認められるものを△、明らかにクラックが認められるものを×とした。結果を表 1、表 2 に示す。